



November 30, 1973

2000 Yen

Patent Application 8

Director, Patent Office

RECEIVED

JUL 31 2003

TC 2800 MAIL ROOM

(19) Japanese Patent Office

Official Gazette for Unexamined Patents

(11) Kokai Patent No. 50(1975)-85181

(43) Kokai Date: July 9, 1975

(21) Application No. Sho 48(1973)-135031

(22) Date filed: Nov. 30, 1973

Request for Examination: Not Requested

(Total of 3 Pages)

Internal File Numbers:

6722 51

6722 51

(52) Japanese Classification:

93 D2

93 D03

(51) Int. Cl.²

H 01 J 61/04

1. Title of the Invention Electrode for Discharge Lamp

2. Inventors:

Name: Masayasu Koitabashi (and three others)

Address: Mitsubishi Electric Co., Ltd., Central Research Laboratory,
80, Minami Shimizu Azanakano, Amagasaki

3. Applicant:

Name: (601) Mitsubishi Electric Co., Ltd.

Address: 2-3, Marunouchi 2 chome, Chiyoda-ku, Tokyo-to 100,
Japan

Representative: Teiwa Shindo

4. Agent:

Name: (6699) Nobuichi Kuzuno

Address: Mitsubishi Electric Co., Ltd., 2-3, Marunouchi 2 chome,

Chiyoda-ku, Tokyo-to 100, Japan

5. Contents of Attached Pages:

- | | |
|-----------------------------------------|---------------------------|
| (1) Specification | 1 copy |
| (2) Drawings | 1 copy |
| (3) Power of Attorney | 1 copy |
| (4) Request for Application Examination | 1 copy (illegible) [seal] |

Specification

1. Title of the Invention

Electrode for Discharge Lamps

2. Scope of Patent Claim

An electrode for discharge lamps, characterized in that after an electron-emitting substance with the chemical formula $Ba_{2-x}Sr_xCaWO_4$ (here x is 0.1 to 0.5) is applied over an electrode coil made from a refractory metal that has been wrapped around an electrode core wire made from refractory metal, it is heated at a high temperature in an atmosphere such as hydrogen, a vacuum, etc., to firmly adhere said electron-emitting substance to said electrode coil.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to improvement of electrodes that are used in high-pressure mercury lamps, particularly high-pressure sodium lamps in which sodium metal has been sealed. Sodium, mercury, and further, xenon, for instance, as the starter gas, are sealed inside the light-emitting tube made of a translucent ceramic for high-pressure sodium lamps. An electrode made from a refractory metal is placed at

the end of this discharge lamp and an electron-emitting substance is generally added to these electrode in order to facilitate lighting of the lamp and to provide sufficient electron radiation during operation.

In the past, a mixture of an alkaline-earth metal oxide, such as barium oxide or calcium oxide, and a heat-resistant oxide, such as aluminum oxide, thorium oxide, or beryllium oxide has been used as this electron-emitting substance.

When this type of electron-emitting substance is used for the electrode of a high-pressure sodium lamp, the free beryllium that has been produced by dissociation of the beryllium oxide during operation of the lamp is supplied to the electrode tip to facilitate the radiation of electrons. However, oxygen is emitted at the same time inside the light-emitting tube and the sodium that is sealed inside the tube is oxidized. As a result, there is a reduction in the amount of metallic sodium, and the sodium vapor pressure during operation of the lamp decreases. As a result, the lamp tube voltage rises and there are also problems such as flickering.

The use of barium calcium tungstate (Ba_2CaWO_4), which has generally been used in the past as a cathode substance for electrodes, as the electron-emitting substance, is effective in solving these problems. The reason for this appears to be that the reaction by which the free barium that is necessary for electron emission is produced from Ba_2CaWO_4 is not accompanied by the generation of oxygen, as shown by the following formula, and therefore, the above-mentioned oxidation of sodium does not occur:



Nevertheless, there is a problem when the above-mentioned Ba_2CaWO_4 is used for the electrode of a high-pressure sodium lamp in that the inside surface around the electrodes of the light-emitting tube of the above-mentioned lamp gradually turns black with lighting time and before long there is a reduction in flux. The reason for this appears to be that free barium is produced to excess from the Ba_2CaWO_4 and evaporates from the electrodes and deposits on the inner surface of the light-emitting tube. Another heat-resistant oxide, such as aluminum oxide, silicon oxide, or beryllium oxide, is generally mixed with the above-mentioned electron-emitting substance to counter this type of problem, but there is a disadvantage in that evaporation is not completely prevented or the barium forms a compound with these heat-resistant oxides.

The object of the present invention is to eliminate the above-mentioned disadvantages. It presents an electrode for discharge lamps, characterized in that it comprises an electron-emitting substance having the chemical formula $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaWO}_4$ wherein the value of x is 0.1 to 0.5.

Examples of the present invention will now be described in detail with drawings. Figure 1 is a plane view showing the light-emitting tube of a high-pressure sodium lamp. In the figure, 1 is the light-emitting tube made from a translucent ceramic tube, 2 is the ceramic cap placed at both ends of light-emitting tube 1, and 3 is the heat-resistant metal emission tube made of niobium, etc., that passes through the center of ceramic cap 2 and is attached to this cap in an airtight manner. This emission tube serves as the lead for introduction of current and electrode 4 is attached to the tip of emission tube 3 inside light-emitting tube 1. Sodium as the light-emitting metal and mercury as the buffer gas and/or xenon as the starter gas are sealed inside light-emitting tube 1.

Figure 2 is an enlarged cross section showing an example of the electrode for discharge lamps of the present invention. Reference 5 is the electrode core wire made from a refractory metal such as tungsten, 6 is the inner coil made from tungsten that has been wrapped around electrode core wire 5, and 7 is the outer coil made from tungsten that has been further wrapped around the outside of inner coil 6. Incidentally, coil 6 can also be wrapped so that space for more electron-emitting substance is formed. Moreover, electron-emitting substance 8 made from the above-mentioned $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaWO}_4$ is filled in the spaces that are made by inner coil 6 or the spaces that are made by outer coil 7.

The $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaWO}_6$ used as electron-emitting substance 8 is made, for instance, by the following process: Each of the following powders: barium carbonate, strontium carbonate, calcium carbonate, and tungsten trioxide, is made with a ball mill and the mixed powder is introduced into an alumina vessel and heated for approximately 30 minutes at $1,400^\circ\text{C}$ in air. The $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaWO}_4$ powder obtained in this way is finely crushed with a ball mill. This powder is mixed with butyl acetate alcohol or n-propyl alcohol to make a suspension and this is applied to the electrode coils. It is applied by painting the suspension on after wrapping the inner coil around the core wire, or by immersing inner coil 6 in the above-mentioned suspension. This is then dried using an ultraviolet lamp, etc., and outer coil 7 is wrapped around the electrode. The suspension can be applied by the same methods when it is applied to both inner coil 6 and outer coil 7.

In order to prevent the electron-emitting substance from coming off upon mechanical impact, etc., the electrode to which electron-emitting substance has been applied is heated at a high temperature in an atmosphere such as hydrogen, a vacuum,

etc., in order to firmly adhere the above-mentioned electron-emitting substance to the electrode coil.

If x in the chemical formula $Ba_{2-x}Sr_xCaWO_4$ is smaller than 0.1, the effect of adding strontium will be small and it will be difficult to prevent evaporation of the barium. Moreover, if x exceeds 0.5, very little barium will be produced from the above-mentioned substance and as a result, insufficient barium will be supplied to the tip of the electrode and the temperature at the tip of the electrode will rise and the evaporation of tungsten will increase.

The exact reason why evaporation of barium is prevented by adding strontium to Ba_2CaWO_4 to form $Ba_{2-x}Sr_xCaWO_4$ is not clear, but it is estimated that the above-mentioned tungstate becomes a compound that is more stable thermally when strontium is added and therefore, the reaction by which free barium is produced rarely occurs.

Next, an electrode comprising an electrode core made from tungsten with a diameter of 1.2 mm, an inner coil made from tungsten with a diameter of 0.6 mm, an outer coil made from tungsten with a diameter of 0.6 mm, and an electron-emitting substance comprised of $Ba_{1.8}Sr_{0.2}CaWO_4$ filling in the spaces of the inner coil, all inside a translucent ceramic tube with an inner diameter of approximately 8 mm and a length of approximately 113 mm was constructed as an example of the present invention. A 400 W high-pressure sodium lamp was made and lifetime tests were conducted. As a result, there was very little blackening of the inner surface near the electrode of the light-emitting tube after 6,000 hours of being illuminated and the flux retention rate was approximately 90%.

When $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CaWO}_4$ was introduced between the spaces made by the inner coil under the same conditions as described above, the flux retention rate after being illuminated for 6,000 hours was approximately 85%.

Incidentally, when Ba_2CaWO_4 was introduced in the spaces made by the inner coil under the same conditions as described above, the flux retention rate after being illuminated for 6,000 hours was approximately 65%, with flux decreasing due to blackening of the light-emitting tube.

As previously explained, by using the electrode of the present invention, it is possible to obtain a lamp that shows less blackening of the light-emitting tube walls than in the past and therefore, reduced flux deterioration.

4. Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a plane view showing a light-emitting tube of a high-pressure sodium lamp and Figure 2 is an enlarged cross section showing an example of the electrode of the present invention.

In the figures, 5 is the electrode core, 6 is the inner coil, 7 is the outer coil, and 8 is the light-emitting substance.

Agent Nobuichi Kuzuno

Figure 1

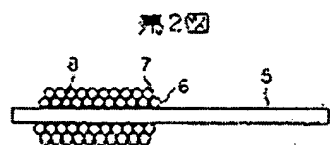
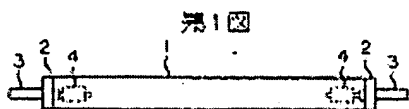


Figure 2

6. Inventors not previously listed

All three have the following address:

Mitsubishi Electric Co., Ltd., Central Research Laboratory,
80, Minami Shimizu Azanakano, Amagasaki

Keiji Watanabe
Yoshiyuki Morihira
Osama Tabeta



(2000円)

特 許 願 8

48 11 30
昭和 年 月 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 放電灯用電極

2. 発明者

住 所

〒740-0101 広島県南広島市中野80番地
三菱電機株式会社 中央研究所内

氏 名

小 坂 正 康 (ほか8名)

3. 特許出願人

住 所

郵便番号 100
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称

(601)三菱電機株式会社
代表者 池 田 貞 和

4. 代 理 人

住 所

郵便番号 100
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
三菱電機株式会社内

氏 名

(6699)井理士 高 野 信

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1通
(2) 図 面 1通
(3) 委 任 状 1通
(4) 出願審査請求書 1通



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-85181

③ 公開日 昭50.(1975) 7. 9

② 特願昭 48-135031

② 出願日 昭48.(1973) 11. 30

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

6722 51
6722 51

⑤ 日本分類

93 D2
93 D03

⑤ Int. Cl.

H01J 61/04

明 細 書

1. 発明の名称

放電灯用電極

2. 特許請求の範囲

難溶性金属からなる電極芯線の周囲に巻回した難溶性金属から成る電極コイル上に $Ba_{1-x}BrxC_0.WO_4$ (但し x の値は $0.1 \sim 0.9$) なる化学式を有する電子放出物質を塗布して後、水素中、真空中等の雰囲気中で高温で加熱し、上記電子放出物質を上記電極コイルに強固に付着せしめたことを特徴とする放電灯用電極。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高圧水銀灯、特にナトリウム金属を封入した高圧ナトリウムランプに用いる電極の改良に関するものである。高圧ナトリウムランプは透光性磁器製の発光管内に、ナトリウムと水銀、更に始動ガスとして例えばキセノンが封入されている。この放電灯の端部には難溶性金属から成る電極が設置されており、この電極には、一般に、点灯開始を容易ならしめると共に、

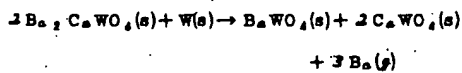
点灯動作中は充分な電子放射を与えるために電子放出物質が付加される。

この電子放出物質としては、従来一般に酸化ベリウム、酸化カルシウム等のアルカリ土類金属酸化物と酸化アルミニウム、酸化トリウム、酸化ベリリウム等の耐熱性酸化物が混合して用いられる。

このような電子放出物質を高圧ナトリウムランプの電極に用いると、点灯動作中、酸化ベリウムの解離により生成された遊離ベリウムが電極先端に供給され、電子放射を容易ならしめる。しかしながら同時に酸素を発光管内に放出し、管内に封入されているナトリウムを酸化する。その結果、金属ナトリウムの量が減少し、点灯動作中のナトリウム蒸気圧が低くなり、ランプの管電圧の上昇、更には立ち消え等の不良が発生する。

この欠点の解決には従来から一般に電子管用の陰極物質として用いられているベリウム・カルシウムタングステート ($Ba_{1-x}Ca_xWO_4$) を電子放

出物質に使用することが有効である。その理由は、 $Ba_{1-x}Ca_xWO_4$ から電子放出に必要な遊離バリウムを生成する反応は、次式で表わされる如く、炭素の発生を伴わないので、上記のナトリウムの酸化が起きないと考えられるからである。



しかしながら従来上記の $Ba_{1-x}Ca_xWO_4$ を高圧ナトリウムランプの電極に適用すると、点灯時間の経過とともに上記ランプの発光管の電極近傍の内面が徐々に黒化し、やがては光束低下をきたす欠点があつた。この原因は $Ba_{1-x}Ca_xWO_4$ から遊離バリウムが過度に生成され、電極から蒸発して発光管内面に付着するためであると考えられる。このような問題に対しては、従来一般に、上記電子放出物質に他の耐熱性氧化物例えば酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム等が混合されたが、蒸発を抑制するには十分でなく、又バリウムがこれら耐熱性氧化物と

溶性金属からなる電極芯線、6は電極芯線5の周りに巻回したタングステンからなる内コイル、7は内コイル6の外側に更に巻回したタングステンからなる外コイルである。尚内コイル6は電子放出物質をより多く充填するためにコイル間に空隙をつくつて巻いてもよい。又上記の $Ba_{1-x}Sr_xCa_yWO_4$ からなる電子放出物質8は内コイル6の空隙あるいは外コイル7の空隙に充填されることとなる。

更に電子放出物質8として使用される $Ba_{1-x}Sr_xCa_yWO_4$ は一例として以下のような工程でつくられる。炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム及び三酸化タングステンの各粉末をボールミルによつて混合し、混合粉末をアルミナポートに入れ、空気中で1400℃約30分間加熱する。このようにして得られた $Ba_{1-x}Sr_xCa_yWO_4$ 粉末はボールミル等によつて微粉砕を行なう。この粉末と酢酸ブチルアルコールあるいはノルマルプロピルアルコールとを混ぜて、懸濁液をつくり、これを用いて電極コイルへ塗

化合物をつくる等の欠点があつた。

本発明は上記の欠点を除去することを目的としてなされたものであり、Xの値を0.1~0.5とする $Ba_{1-x}Sr_xCa_yWO_4$ なる化学式を有する電子放出物質を含有することを特徴とする放電灯用電極を提供するものである。

以下図によつて本発明の実施例を詳細に説明する。第1図は高圧ナトリウムランプの発光管を示す平面図であり、図中1は透光性セラミックスチューブから成る発光管、2は発光管1の両端に設けたセラミックスキャップ、3はセラミックスキャップ2の中央を貫通してこれに気密に取りつけたニオブウム等の耐熱性金属排気管である。この排気管3は電流導入用リードを兼ね、発光管1内の排気管3の先端に電極4が取付けである。又発光管1内には発光金属としてナトリウムが緩衝ガスとして水銀がそして又始動ガスとしてヤセノンが夫々封入されている。第2図は本発明による放電灯用電極の一実施例を示す拡大断面図であり、5はタングステン等の遮

布する。塗布は上記内コイル装着後筆塗りあるいは上記懸濁液の中に内コイル6を浸漬させて行なわれる。これを赤外線ランプ等により乾燥し、外コイル7を装着する。又内コイル6及び外コイル7の両方に塗布する場合も同様な方法で行なえばよい。

電子放出物質塗布後の電極は、機械的衝撃等による電子放出物質の脱落を防ぐため、水素中、真空中等の雰囲気中で高温で加熱され、上記電子放出物質を電極コイルに強固に付着させる。

$Ba_{1-x}Sr_xCa_yWO_4$ の化学式において、Xが0.1より小さくなると、ストロンチウム添加の影響が小さくなり、バリウムの蒸発を抑制することは困難となる。又Xが0.5を越えると上記物質からのバリウムの生成が極度に少なくなり、その結果電極先端へのバリウムの供給が不足して電極先端の温度が上昇し、タングステンの蒸発が大となる。

Ba_2CaWO_6 にストロンチウムを添加して $Ba_{1-x}Sr_xCa_yWO_4$ を形成させたことによるバリ

ウムは蒸発抑制の効果の理由は定かでないが、ストロンチウム添加によつて上配タンダステン酸塩が熱的により安定な化合物となり、そのため遊離バリウムの生成反応が起こり難いと推定される。

次に本発明の一実施例について述べると内径約 8mm 、長さ約 115mm の透光性セラミックスチューブに、直径 1.2mm のタングステンからなる電極芯線と、直径 0.6mm のタングステンからなる内コイルと、直径 0.6mm のタングステンからなる外コイルと、内コイルの空隙に充填した $\text{Ba}_{1.1}\text{Sr}_{0.2}\text{CaWO}_6$ からなる電子放出物質とで構成された電極を装着し、 400W 高圧ナトリウムランプをつくり、寿命試験を実施した。その結果 6000 時間点灯後の発光管の電極近傍内面の黒化は極めて少なく、光束維持率は 90% であった。

上記と同一条件で $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CaWO}_4$ を内コイル間に充填すると、6000時間点灯後の光電維持率はほぼ85%となった。

な上配と同一条件で B₂, C, WO₃ を内コイル間に充填すると、6000 時間点灯後の光束維持率は約 65% となり、発光管の黒化によつて光束低下をきたす。

以上述べたように本発明の電極を使用することにより、従来より光管壁の黒化が少なく、光束劣化の軽減されたランプを得ることができ
る。

4 図面の簡単な説明

第1図は高圧ナトリウムランプの発光管を示す平面図、第2図はこの発明の電極の一実施例を示す拡大断面図である。

図で 5 は電極芯線、6 は内コイル、7 は外コイル、8 は電子放出物質。

代理人 葛野信一

4. 前記以外の発明者

下記 8 名住所

地 80 野 中 水 南 市 崎
所 究 研 央 社 機 式 機 式
二 之 ユーザ
ジ ニ ユーザ
ゲ 勤 ヨシ喜
パ 部 ヒロ
ワ 渡 モリ森
三 三 田

